

525,767

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022636 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 9/12, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
B29C 44/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009521

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. August 2003 (28.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 41 298.7 4. September 2002 (04.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ✓ DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Pommern Str. 5 a, 67454 Hassloch (DE) ✓ EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). ✓ HÄHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). RÜCK, Swen [DE/DE]; Holderbaumstr.27, 67549 Worms (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF LOW-BULK DENSITY POLYSTYRENE FOAM PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYSTYROLSCHAUMPARTIKELN MIT NIEDRIGER SCHÜTTDICHTHE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of low-bulk density foam particles made of thermoplastic polymers, comprising the following steps: a) a foaming agent is added to a thermoplastic polymer melt, b) the polymer melt containing the foaming agent is cooled and extruded by means of a nozzle, c) the polymer melt containing the foaming agent is cut at the rear of the nozzle at reduced pressure and the foam particles are foamed, said foaming agent containing water and a solubility mediator, in addition to foam particles which can be obtained according to said method.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln mit niedriger Schüttdichte aus thermoplastischen Polymeren umfassend die Stufen a) Zugabe eines Treibmittels zu einer thermoplastischen Polymerschmelze, b) Kühlen und Extrusion der treibmittelhaltigen Polymerschmelze durch eine Düse c) Schneiden der treibmittelhaltigen Polymerschmelze hinter der Düse bei reduziertem Druck unter Aufschäumen zu Schaumpartikeln, wobei das Treibmittel Wasser und einen Löslichkeitsvermittler enthält sowie Schaumpartikel erhältlich nach dem Verfahren.

WO 2004/022636 A1

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumpartikeln mit niedriger Schüttdichte

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln mit niedriger Schüttdichte aus thermoplastischen Polymeren durch Extrusion einer treibmittelhaltigen Polymerschmelze, sowie Schaumpartikel erhältlich nach dem Verfahren.

Polystyrolschaumpartikel mit niedrigen Schüttdichten im Bereich von 10 bis 30 kg/m³ lassen sich beispielsweise durch Schäumen von pentanhaltigen, expandierbaren Polystyrolgranulaten (EPS), die durch Suspensionspolymerisation erhalten werden können, herstellen.

Ebenfalls bekannt sind Vorrichtungen und Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln durch Extrusion. Mit dem üblicherweise als Treibmittel zur Herstellung von Polystyrolschaumpartikel verwendeten Pentan sind mit diesem Verfahren jedoch nur höhere Schüttdichten erreichbar.

Ein solches Verfahren zur Herstellung von diskreten, geschlossenzelligen Schaumsträngen aus Polystyrol wird beispielsweise in EP-A 0 665 865 beschrieben. Als Treibmittel werden umweltfreundliche Treibmittelmischungen, die mindestens 20 Gew.-% Kohlendioxid oder Ethan enthalten, verwendet. Um niedrigere Schüttdichten zu erhalten, müssen die Schaumstränge in einer weiteren Stufe mit erhitzter Luft oder Dampf expandiert werden.

Die EP-A 0 981 574 beschreibt teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit Graphitpartikel in homogener Verteilung enthalten. Die kompakten, treibmittelhaltigen Granulate können beispielsweise durch Mischen von Polystyrol, Graphit und Pentan in einem Zweischneckenextruder hergestellt und anschließend durch Bedampfung auf eine niedrigere Dichte geschäumt werden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln aus thermoplastischen Polymeren zu finden, das durch Extrusion einer treibmittelhaltigen Polymerschmelze direkt zu Schaumpartikeln niedriger Schüttdichte ohne zusätzliche Expandierstufen führt. Das Verfahren sollte auch zur Herstellung von Schaumpartikeln niedriger Schüttdichte, die IR-Absorber enthalten, geeignet sein.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln aus thermoplastischen Polymeren umfassend die Stufen

- 5 a) Zugabe eines Treibmittels zu einer thermoplastischen Polymer-schmelze,
- b) Kühlen und Extrusion der treibmittelhaltigen Polymerschmelze durch eine Düse
- 10 c) Schneiden der treibmittelhaltigen Polymerschmelze hinter der Düse bei reduziertem Druck unter Aufschäumen zu Schaum-partikeln,

gefunden, wobei das Treibmittel Wasser und einen Löslichkeitsvermittler enthält.

- 15 Erfindungsgemäß enthält das Treibmittel Wasser, in der Regel in Mengen im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte thermoplastische Polymer.
- 20 Um eine möglichst homogene Verteilung des Wassers in der thermoplastischen Polymerschmelze zu erreichen, wird erfindungsgemäß zusätzlich ein Löslichkeitsvermittler zugegeben. Als Löslichkeitsvermittler eignen sich aliphatisch Alkohole, Ketone, Ether, Ester oder Silikat. Bevorzugt wird Ethanol verwendet. Als
- 25 Adsorbentien eignen sich Feststoffe, die Wasser in physikalischer oder chemischer Form binden können, beispielsweise Aluminiumhydroxid, Schichtsilikate oder Zeolithe. Der Löslichkeitsvermittler oder Adsorbens wird in der Regel in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das einge-
- 30 setzte thermoplastische Polymer, eingesetzt.

- Zusätzlich kann das Treibmittel die üblicherweise eingesetzten aliphatischen, halogenierten oder halogenfreien Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 10, bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie i-
- 35 Butan, i-Pentan, n-Pentan oder Mischungen enthalten oder Inertgase wie Kohlendioxid oder Stickstoff in Mengen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 10, bevorzugt 0,3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte thermoplastische Polymer. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Inerten Gasen, beispielsweise Kohlendioxid
 - 40 als Treibmittel um die Emission an Kohlenwasserstoffen bei der Schaumherstellung zu reduzieren.

- Als thermoplastische Polymere können Styrolpolymere wie glasklares oder schlagzähes Polystyrol, Styrolcopolymere mit bis zu
- 45 20 Gew.-% an ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie Alpha-methylstyrol oder Acrylnitril oder Polyolefine, wie Polyethylen

oder Polypropylen oder Mischungen dieser Polymere untereinander oder mit Polyphenylenether eingesetzt werden.

Besonders niedrige Schüttdichten lassen sich mit thermoplastischen Polymeren mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung erreichen. Besonders bevorzugt wird Polystyrol mit einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von mindestens 2,5 verwendet. Des weiteren können thermoplastische Polymere mit einer bi- oder multimodalen Molekulargewichtsverteilung eingesetzt werden. Solche bi- oder multimodale Molekulargewichtsverteilungen können beispielsweise durch Mischen von thermoplastischen Polymeren unterschiedlichen Molekulargewichts eingestellt werden. Besonders bevorzugt wird niedermolekulares Polystyrol mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 150.000 bis 250.000 g/mol, mit hochmolekularem Polystyrol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 280.000 bis 500.000 g/mol oder mit einem ultrahochmolekularem Polystyrol mit einem Molekulargewicht über 1.000.000 g/mol verwendet. Noch niedrigere Schüttdichten lassen sich erreichen, wenn dem thermoplastischen Polymeren ein niedermolekulares Polymer, beispielsweise Polystyrol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 2.000 bis 10.000 g/mol zugegeben werden.

Zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der Schaumpartikel können den thermoplastischen Polymeren Infrarot-(IR)-Absorber, beispielsweise Graphit, Aluminiumpulver oder Ruß zugegeben werden. Besonders effektiv als IR-Absorber hat sich Graphit erwiesen. Besonders bevorzugt werden die IR-Absorber in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastische Polymerschmelze, eingesetzt. Der IR-Absorber kann der thermoplastischen Polymerschmelze vor oder nach Zugabe des Treibmittels zudosiert werden.

Zu der thermoplastischen Polymerschmelze können die üblichen Zusatzstoffe, wie Flammenschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien zugegeben werden. Besonders vorteilhaft können die Hilfsstoffe und IR-Absorber in Form von Additiv-Batches in dem gleichen thermoplastischen Polymer, der Polymerschmelze zugegeben werden. Desweiteren können die erhaltenen Schaumpartikel mit den bekannten Beschichtungsmitteln, wie Metallstearaten, Glycerinestern oder feinteiligen Silikaten überzogen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Schaumpartikel mit niedriger Schüttdichte, insbesondere mit Schüttdichten von unter 30 kg/m³, insbesondere im Bereich von 15 bis 25 kg/m³ direkt erhalten werden, die sich ohne Vorschäumen direkt zu Formkörpern verschweißen lassen. Die erfindungsgemäßen Schaumpartikel können jedoch beispielsweise durch Erwärmen mit

Wasserdampf zu noch niedrigeren Schüttdichten vorgeschäumt werden.

5 Zur Durchführung dieses Verfahrens eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die austretende treibmittelhaltige Polymerschmelze kann mit Hilfe rotierender Messer, zum Beispiel in einem Unterwassergranulator oder Wasserringgranulator, zu Granulaten abgeschlagen werden, die durch gezielt eingestellte Druckentlastung zu Schaumstoffpartikeln aufschäumen.

10

Beispiele

Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, bezogen auf die Polymerschmelze.

15

PS 1: Polystyrol mit einem Schmelzindex MVR (200°C/5 kg) von 10 cm³/10 min (ISO 1133, Methode H) und einem Molekulargewicht M_w von 190.000 g/mol

20 PS 2: Polystyrol mit einem Schmelzindex MVR (200°C/5 kg) von 1,2 cm³/10 min (ISO 1133, Methode H) und einem Molekulargewicht M_w von 360.000 g/mol (PS 168 N der BASF AG)

PS ULM: Polystyrol mit einem Molekulargewicht M_w von 4.600 g/mol

25

PS UHM: Polystyrol mit einem Molekulargewicht M_w von 1.900.000 g/mol (Blendex der General Electrics)

Beispiele 1 - 9:

30

Polystyrol PS 1 wurde zusammen mit 0,25 Gew.-% Talkum in einem beheizten Zweischnellenextruder (ZSK 53) aufgeschmolzen und bei einer Massetemperatur von etwa 200°C wurde die in Tabelle 1 angegebene Treibmittelzusammensetzung zudosiert. Die treibmittelhaltige Schmelze wurde abgekühlt und durch eine Düsenplatte mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 1,0 mm extrudiert. Die austretende Schmelze wurde direkt hinter der Düse geschnitten und schäumte bei Atmosphärendruck zu Schaumpartikeln auf.

40

45

Tabelle 1:
Zusammenstellung der Treibmittelzusammensetzung und Schaumeigenschaften der Beispiele 1 bis 9

Beispiel	Wasser [%]	Löslichkeits- vermittler [%]	Zus. Treibmittel [%]	Schüttdichte [kg/m ³]	Wärmeleitf. λ (23°C) [mW/m ² K]
1	0,7	1,5% Ethanol	5% n-Pentan	26,4	
2	0,7	1,5% Ethanol	6% n-Pentan	22,3	
3	0,7	1,5% Ethanol	7% n-Pentan	19,6	32,9
4	0,7	1,5% Ethanol	6% iso-Pentan	17,6	
5	0,7	1,5% Ethanol	5% iso-Butan	18,2	
6	0,7	1,5% Aceton	5% iso-Butan	18,8	
7	0,7	1,8% Ethanol	5,5% Tetrafluorethan 134a	19,2	32,7
8	0,7	1,5% Ethanol	3% CO ₂	22,1	
9	0,7	1,5% Ethanol	4% CO ₂	22,4	

Vergleichsversuche:

Die Beispiele 1 -9 führten ohne Zusatz von Wasser und Löslich-
5 keitsvermittler zu vergleichsweise höheren Schüttdichten.

Beispiel 10 - 12:

Beispiel 9 wurde mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Poly-
10 styrolmischungen wiederholt.

Tabelle 2:

15	Beispiel	Polystyrolmischung (Gewichtsanteile)	Schüttdichte [kg/m ³]
	10	PS 1/PS 2 (75/25)	18,8
	11	PS 1/PS UHM (95/5)	17,2
20	12	PS 1/PS ULM/PS UHM (85/10/5)	16,6

Beispiele 13 - 15:

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle von Talkum die in Ta-
25 belle 3 angegebenen Gewichtsanteile Graphit dem Polystyrol zuge-
geben wurde.

Tabelle 3:

30	Beispiel	Graphit [Gew.-%]	Schüttdichte [kg/m ³]	Wärmeleitf. λ (23°C) [mW/m*K]
	13	0,25	18,7	30,8
	14	0,50	18,1	27,2
35	15	1,00	18,4	26,4

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumpartikeln aus thermoplastischen Polymeren umfassend die Stufen
 - a) Zugabe eines Treibmittels zu einer thermoplastischen Polymerschmelze,
 - b) Kühlen und Extrusion der treibmittelhaltigen Polymerschmelze durch eine Düse
 - c) Schneiden der treibmittelhaltigen Polymerschmelze hinter der Düse bei reduziertem Druck unter Aufschäumen zu Schaumpartikeln,
- dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel Wasser und einen Löslichkeitsvermittler oder Adsorbens enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Löslichkeitsvermittler ein aliphatischer Alkohol, Keton, Ether, Ester eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Adsorbens Aluminiumhydroxid, Schichtsilikat oder Zeolith eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel zusätzlich CO₂, N₂, einen aliphatischen, halogenierten oder halogenfreien Kohlenwasserstoff enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel eine Mischung von
0,1 bis 3 Gew.-% Wasser,
0,1 bis 3 Gew.-% eines Alkohol oder Ketons und
1 bis 10 Gew.-% eines aliphatischen, halogenierten oder halogenfreien Kohlenwasserstoffs oder CO₂ eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastische Polymere Polystyrol, Styrolcopolymere, Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen davon eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer eine bi- oder multimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastisches Polymer Polystyrol mit einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von mindestens 2,5 eingesetzt wird.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastischen Polymerschmelze vor oder nach Zugabe des Treibmittels ein IR-Absorber zugegeben wird.

- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als IR-Absorber 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastische Polymerschmelze, Graphit, Ruß oder Aluminiumpulver eingesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/09521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J9/12 B29C44/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 317 033 A (MOTANI SHIGERU ET AL) 31 May 1994 (1994-05-31) column 4, line 47 -column 5, line 60 column 5, line 46 -column 5, line 55 example 1 figures 1,2 claims 1,3,4,6,9,11 ---	1-10
Y	EP 0 915 127 A (BASF AG) 12 May 1999 (1999-05-12) paragraphs '0018!', '0044! claims 1,3,12,15,16 ---	1-10
Y	WO 98 51735 A (BASF AG ;KAEMPFER KNUT (DE); GLUECK GUISCARD (DE); HAHN KLAUS (DE)) 19 November 1998 (1998-11-19) examples 15-19 claims 10,13 --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2003

Date of mailing of the international search report

22/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/E 93/09521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 09975 A (DOW CHEMICAL CO) 11 May 1994 (1994-05-11) page 5, line 26 -page 6, line 10 page 8, line 5 -page 8, line 30 page 10, line 3 -page 11, line 22 claims 1,3,8 ---	1-10
Y	WO 93 25608 A (DOW CHEMICAL CO) 23 December 1993 (1993-12-23) page 12, line 13 -page 13, line 24 claims 1,12,14 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/09521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5317033	A	31-05-1994	JP 2085211 C 23-08-1996
			JP 3273034 A 04-12-1991
			JP 7119312 B 20-12-1995
			JP 2086540 C 02-09-1996
			JP 4080240 A 13-03-1992
			JP 7119313 B 20-12-1995
			AT 163661 T 15-03-1998
			AU 640703 B2 02-09-1993
			AU 6558090 A 08-08-1991
			BR 9005992 A 24-09-1991
			CA 2034319 A1 02-08-1991
			DE 69032095 D1 09-04-1998
			DE 69032095 T2 16-07-1998
			DK 260490 A 02-08-1991
			EP 0439692 A2 07-08-1991
			ES 2114526 T3 01-06-1998
			FI 905706 A 02-08-1991
			HU 60307 A2 28-08-1992
			IE 903714 A1 24-04-1991
			KR 167546 B1 20-03-1999
			MX 173969 B 12-04-1994
			NO 904660 A , B, 02-08-1991
			NZ 235695 A 25-11-1992
EP 0915127	A	12-05-1999	DE 19750019 A1 20-05-1999
			EP 0915127 A2 12-05-1999
WO 9851735	A	19-11-1998	WO 9851735 A1 19-11-1998
			AT 196158 T 15-09-2000
			AU 2897997 A 08-12-1998
			DE 59702327 D1 12-10-2000
			EP 0981574 A1 01-03-2000
			JP 2001525001 T 04-12-2001
			US 6340713 B1 22-01-2002
WO 9409975	A	11-05-1994	US 5380767 A 10-01-1995
			AT 215440 T 15-04-2002
			CA 2145297 A1 11-05-1994
			DE 69331781 D1 08-05-2002
			DE 69331781 T2 12-06-2003
			EP 0678070 A1 25-10-1995
			ES 2171422 T3 16-09-2002
			JP 3435161 B2 11-08-2003
			JP 8502786 T 26-03-1996
			WO 9409975 A1 11-05-1994
WO 9325608	A	23-12-1993	US 5244927 A 14-09-1993
			US 5210105 A 11-05-1993
			AT 198339 T 15-01-2001
			CA 2135497 A1 23-12-1993
			DE 69329798 D1 01-02-2001
			DE 69329798 T2 28-06-2001
			EP 1041107 A2 04-10-2000
			EP 0644912 A1 29-03-1995
			FI 945775 A 08-12-1994
			GR 3035502 T3 29-06-2001
			HU 70886 A2 28-11-1995
			JP 3369562 B2 20-01-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/09521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9325608	A	JP 7507592 T	24-08-1995
		NO 944759 A	08-12-1994
		WO 9325608 A1	23-12-1993
		US 5332761 A	26-07-1994
		US 5369137 A	29-11-1994
		ES 2152951 T3	16-02-2001
		US 5274005 A	28-12-1993
		US 5240968 A	31-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/E 03/09521

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J9/12 B29C44/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 317 033 A (MOTANI SHIGERU ET AL) 31. Mai 1994 (1994-05-31) Spalte 4, Zeile 47 -Spalte 5, Zeile 60 Spalte 5, Zeile 46 -Spalte 5, Zeile 55 Beispiel 1 Abbildungen 1,2 Ansprüche 1,3,4,6,9,11 ----	1-10
Y	EP 0 915 127 A (BASF AG) 12. Mai 1999 (1999-05-12) Absätze '0018!', '0044! Ansprüche 1,3,12,15,16 ----	1-10
Y	WO 98 51735 A (BASF AG ;KAEMPFER KNUT (DE); GLUECK GUISCARD (DE); HAHN KLAUS (DE)) 19. November 1998 (1998-11-19) Beispiele 15-19 Ansprüche 10,13 ----- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 94 09975 A (DOW CHEMICAL CO) 11. Mai 1994 (1994-05-11) Seite 5, Zeile 26 -Seite 6, Zeile 10 Seite 8, Zeile 5 -Seite 8, Zeile 30 Seite 10, Zeile 3 -Seite 11, Zeile 22 Ansprüche 1,3,8 ---	1-10
Y	WO 93 25608 A (DOW CHEMICAL CO) 23. Dezember 1993 (1993-12-23) Seite 12, Zeile 13 -Seite 13, Zeile 24 Ansprüche 1,12,14 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationale Patentnummer

PCT/EP 09521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5317033	A	31-05-1994	JP 2085211 C 23-08-1996
			JP 3273034 A 04-12-1991
			JP 7119312 B 20-12-1995
			JP 2086540 C 02-09-1996
			JP 4080240 A 13-03-1992
			JP 7119313 B 20-12-1995
			AT 163661 T 15-03-1998
			AU 640703 B2 02-09-1993
			AU 6558090 A 08-08-1991
			BR 9005992 A 24-09-1991
			CA 2034319 A1 02-08-1991
			DE 69032095 D1 09-04-1998
			DE 69032095 T2 16-07-1998
			DK 260490 A 02-08-1991
			EP 0439692 A2 07-08-1991
			ES 2114526 T3 01-06-1998
			FI 905706 A 02-08-1991
			HU 60307 A2 28-08-1992
			IE 903714 A1 24-04-1991
			KR 167546 B1 20-03-1999
			MX 173969 B 12-04-1994
			NO 904660 A ,B, 02-08-1991
			NZ 235695 A 25-11-1992
EP 0915127	A	12-05-1999	DE 19750019 A1 20-05-1999
			EP 0915127 A2 12-05-1999
WO 9851735	A	19-11-1998	WO 9851735 A1 19-11-1998
			AT 196158 T 15-09-2000
			AU 2897997 A 08-12-1998
			DE 59702327 D1 12-10-2000
			EP 0981574 A1 01-03-2000
			JP 2001525001 T 04-12-2001
			US 6340713 B1 22-01-2002
WO 9409975	A	11-05-1994	US 5380767 A 10-01-1995
			AT 215440 T 15-04-2002
			CA 2145297 A1 11-05-1994
			DE 69331781 D1 08-05-2002
			DE 69331781 T2 12-06-2003
			EP 0678070 A1 25-10-1995
			ES 2171422 T3 16-09-2002
			JP 3435161 B2 11-08-2003
			JP 8502786 T 26-03-1996
			WO 9409975 A1 11-05-1994
WO 9325608	A	23-12-1993	US 5244927 A 14-09-1993
			US 5210105 A 11-05-1993
			AT 198339 T 15-01-2001
			CA 2135497 A1 23-12-1993
			DE 69329798 D1 01-02-2001
			DE 69329798 T2 28-06-2001
			EP 1041107 A2 04-10-2000
			EP 0644912 A1 29-03-1995
			FI 945775 A 08-12-1994
			GR 3035502 T3 29-06-2001
			HU 70886 A2 28-11-1995
			JP 3369562 B2 20-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/E 8/09521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9325608 A		JP 7507592 T	24-08-1995
		NO 944759 A	08-12-1994
		WO 9325608 A1	23-12-1993
		US 5332761 A	26-07-1994
		US 5369137 A	29-11-1994
		ES 2152951 T3	16-02-2001
		US 5274005 A	28-12-1993
		US 5240968 A	31-08-1993

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.